

NEUE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNG VON
MOLYBDATOPHOSPHATKOMPLEXEN
IN WÄSSRIGER LÖSUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Horst Stark
aus Potsdam

D 188

1967

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

NEUE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNG VON
MOLYBDATOPHOSPHATKOMPLEXEN
IN WÄSSRIGER LÖSUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Horst Stark

aus Potsdam

Eingereicht am 16. Mai 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1966

Tag der Promotion:

15. FEB. 1967



1. Bericht: Professor Dr. K.F. Jahr
2. Bericht: Professor Dr. W. Schulze

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Spektralphotometrische Titration von sauren Molybdatlösungen mit Phosphorsäure	8
1. Grundlagen der spektralphotometrischen Titration	8
2. Die Meßapparatur	9
3. Durchführung der Messungen	10
4. Darstellung der Lösungen	10
5. Auswertung	10
6. Diskussion der Meßergebnisse	15
III. Die Kombination thermometrischer, potentiometrischer und konduktometrischer Titrations	19
1. Grundlagen der thermometrischen Titration	20
2. Grundlagen der potentiometrischen Titration	20
3. Grundlagen der konduktometrischen Titration	21
A. Messungen bei niedrigen Acidifikationen	22
1. Reaktionsgefäß für die koindizierte Titration	22
2. Darstellung der zur Untersuchung der Komplexbildung verwendeten Lösungen	24
3. Ausführung und Diskussion der koindizierten Messungen	25
4. Meßanordnung für die konduktometrische Titration	30
5. Ausführung und Diskussion der konduktometrischen Titration	31
B. Messungen bei höheren Acidifikationen	34
1. Konduktometrische Titration	34
2. Thermometrische Titration	36

3. Konduktometrische Titrationsen an einer Molybdat- lösung der Acidifikation 5,50 bei verschiedenen Titrationsgeschwindigkeiten	39
4. Leitfähigkeitsmessungen an ausgeruhten Lösun- gen	40
IV. Vergleichende Diskussion	44
V. Zusammenfassung	50
VI. Literaturverzeichnis	52

I. Einleitung und Problemstellung

Beim Ansäuern wäßriger Molybdatlösungen tritt eine durch die H^+ verursachte Wasserabspaltung ein, die nicht sofort zum hochkondensierten Molybdän(VI)-oxidhydrat, sondern zu komplexen Zwischenverbindungen verschiedener Größe führt. Der Kondensationsgrad der auf diesem Wege entstandenen Isopolymolybationen ist sowohl von der $[H^+]$ als auch von der Eigenkonzentration abhängig. Diese Kondensationsvorgänge sind bereits mit Hilfe verschiedenster physikalischer und chemischer Methoden untersucht worden, um Auskunft über Aufbau und Existenzbereiche der verschiedenen komplexen Anionen in Lösung zu erlangen.

Erste Untersuchungen zur Ermittlung der Ionengröße wurden von G. Jander, K.F. Jahr und W. Heukeshoven ¹⁾ durchgeführt. Anhand der durch Bestimmung von Diffusionskoeffizienten an Molybdatlösungen in Abhängigkeit vom p_H -Wert und der durch konduktometrische Titrations erhaltenen Ergebnisse schlossen diese Autoren, daß es sich bei den im Acidifikationsbereich ^{x)} 1,00 bis 1,50 vorliegenden Isopolymolybationen um sechsfach aggregierte Teilchen handelt ($Mo_6O_{21}^{6-}$, $HMo_6O_{21}^{5-}$, $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ und $H_3Mo_6O_{21}^{3-}$).

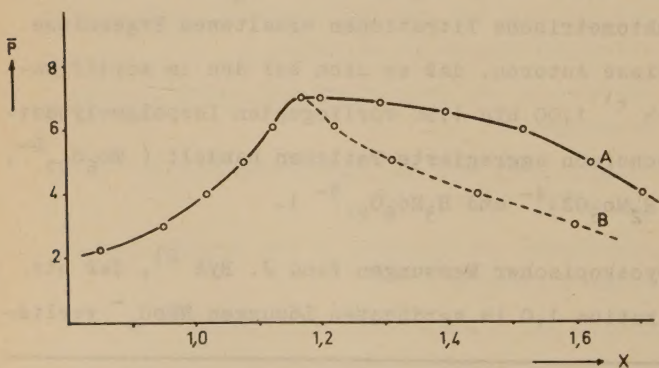
Aufgrund kryoskopischer Messungen fand J. Byé ²⁾, daß bis zur Acidifikation 1,0 in verdünnten Lösungen $HMoO_4^-$ vorlie-

x) Unter Acidifikation versteht man die Zahl der Grammäquivalente H^+/MoO_4^{2-} ; dieser Begriff wird häufig zur Charakterisierung des Zustandes wäßriger Polymolybdatlösungen verwendet.

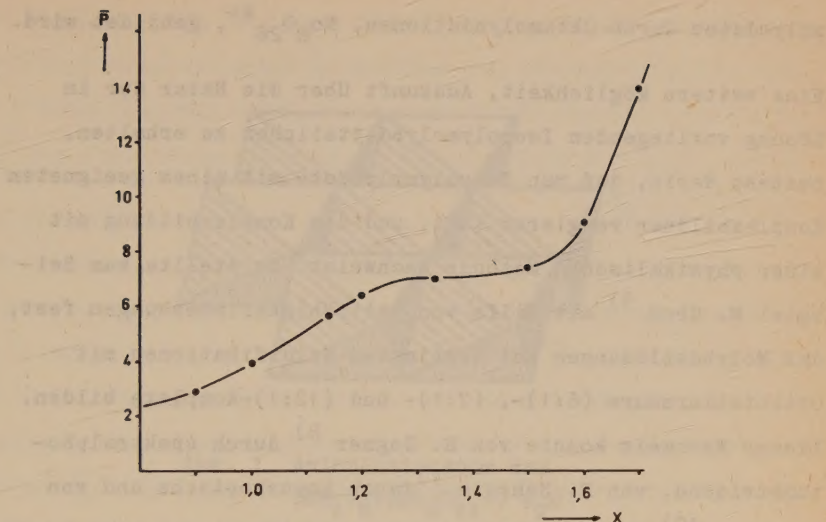
gen, die sich in konzentrierteren Lösungen zu $\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{6-}$ polymerisieren. Ferner haben seine Messungen ergeben, daß bei der Acidifikation 1,14 Heptamolybdationen, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, existieren, die auch in verdünnten Lösungen sehr beständig sind. Bei der Acidifikation 1,50 nimmt Byé für konzentriertere Molybdatlösungen das Teilchen $\text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-}$ und für verdünntere Lösungen das Ion $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ an.

Neuere Messungen von K. Wegener ⁶⁾ ergaben jedoch, daß der Kondensationsgrad der Polymolybdattteilchen oberhalb der Acidifikation 1,33 bei Erhöhung der $[\text{H}^+]$ kontinuierlich zunimmt, wodurch die Existenz niedrig kondensierter Teilchen in stärker saurer Lösung sehr unwahrscheinlich wird.

Die sich teilweise widersprechenden Untersuchungsergebnisse werden durch die beiden nachstehenden Diagramme, die die Abhängigkeit des Kondensationsgrades $\bar{p}$ der Molybdatlösung von der Acidifikation x zeigen, besonders deutlich.



Abhängigkeit des mittleren Kondensationsgrades $\bar{p}$ einer konzentrierten (Kurve A) und einer verdünnten Molybdatlösung (Kurve B) von deren Acidifikation x nach selzkryoskopischen Messungen von J. Byé



Abhängigkeit des mittleren Kondensationsgrades $\bar{p}$ einer Molybdatlösung von der Acidifikation x (aus einer Konzentrationsreihe auf c_0 extrapoliert) nach salzkryoskopischen Messungen von K. Wegener

Bei der Beurteilung kryoskopischer Messungen ist immer zu beachten, daß nur die Teilchenzahl erfaßt wird und somit nur ein mittlerer Kondensationsgrad, $\bar{p}$, resultiert.

Untersuchungsergebnissen von K.F. Jahr und Mitarbeitern³⁻¹⁰⁾ zufolge liegt bei der Acidifikation 1,50 ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen hexameren, heptameren und dodekameren Polymolybdatationen vor. Möglicherweise treten auch Oktamolybdatationen, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, in Lösung auf. Von I. Lindqvist¹¹⁾ durchgeführte röntgenstrukturanalytische Bestimmungen an aus Lösungen der Acidifikation 1,50 auskristallisierten Ammoniummolybdaten hatten nämlich ergeben, daß die Elementarzelle des sogenannten Ammoniummeta-

molybdates durch Oktamolybdatationen, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, gebildet wird.

Eine weitere Möglichkeit, Auskunft über die Natur der in Lösung vorliegenden Isopolymolybdatteilchen zu erhalten, besteht darin, daß man Isopolymolybdate mit einem geeigneten Komplexbildner reagieren läßt, und die Komplexbildung mit einer physikalischen Methode nachweist. So stellte zum Beispiel M. Groß ⁵⁾ mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen fest, daß Molybdatlösungen bei bestimmten Acidifikationen mit Orthotellursäure (6:1)-, (7:1)- und (12:1)-Komplexe bilden. Dieser Nachweis konnte von E. Gegner ⁸⁾ durch spektralphotometrische, von H. Schroth ⁷⁾ durch kryoskopische und von G. Wiese ¹⁰⁾ mit Hilfe von thermometrische Titrationen bestätigt werden.

Daß Molybdatlösungen über einen großen pH -Bereich einen ziemlich konstanter mittleren Kondensationsgrad aufweisen, führen G. Jander und Mitarbeiter darauf zurück, daß bestimmte Polyanionen einen besonders begünstigten räumlichen Bau besitzen.

Durch die Komplexbildungsreaktionen lassen sich nun gewisse Anhaltspunkte für den Aufbau der Isopolymolybdatationen erhalten. So macht es die Komplexbildung mit Tellursäure wahrscheinlich, daß in der Lösung ringförmige Hexamolybdatationen vorliegen, deren Struktur mit der Anionenstruktur des Salzes, $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, die röntgenographisch von H.T. Evans ¹²⁾ aufgeklärt wurde, sehr ähnlich sein dürfte. Das Te^{6+} hat darin seinen Sitz im Zentrum eines aus sechs MoO_6 -Oktaedern über Kanten verbundenen ebenen Mo_6O_{24} -Ringes (Abb. 1).



Abb. 1 Anionenstruktur des
 $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Beim Hepta- bzw. Paramolybdatation ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß es in wäßriger Lösung die gleiche Struktur besitzt, wie sie für das kristallisierte Ammoniumheptamolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, von I. Lindqvist ²⁸⁾ röntgenographisch nachgewiesen wurde (Abb. 2).

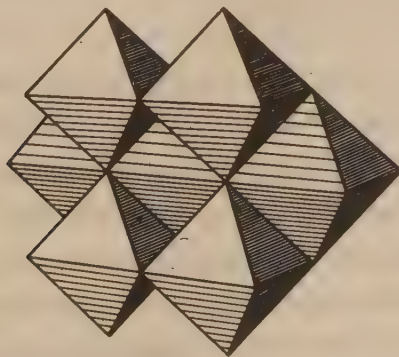


Abb. 2 Anionenstruktur des
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Der unsymmetrische Bau des Polyanions macht die Bildung eines (1:7)-Komplexes mit Orthotellursäure durchaus verständlich. Dagegen könnte sich ein solcher Komplex nicht bilden, wenn das Heptamolybdat so eben gebaut wäre wie das $(\text{Te Mo}_6\text{O}_{24})^{6-}$.

Aus den von Ch. Thieme ⁴⁾ aufgefundenen Reaktionen von Dodekamolybdaten mit Methylrot, die zur Bildung von Einschlußkomplexen führt, ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß das Dodekamolybdat einen hohlkugelförmigen Bau aufweist. Denn bei Zugabe einiger Tropfen einer Methylrotlösung zu einer Molybdatlösung der Acidifikation 1,50 entsteht ein gelber 1-Methylrot-1-dodekamolybdatkomplex. Die gelbe Farbe der Lösung bleibt auch nach Zugabe von 2 n Schwefelsäure bestehen, da der Indikator infolge des Einbaus in den Hohlraum des Dodekamolybdat mit den H^+ nicht reagieren kann, sondern als Anion erhalten bleibt. Erst Phosphorsäure verdrängt den Indikator wieder aus dem Hohlraum unter Bildung eines stärker komplexen 1-Phosphor-1-dodekamolybdat.

Phosphorsäure bildet mit Polymolybdaten mehrere Komplexe. So wurde von P. Souchay und J. Faucherre ¹³⁾ durch kryoskopische und potentiometrische Messungen die Existenz von P-Mo-Komplexverbindungen in den Verhältnissen von 1:1; 1:2,5; 1:11 und 1:12 nachgewiesen. Dagegen fanden R. Ripan ¹⁴⁾ und Mitarbeiter mit Hilfe papierchromatographischer Untersuchungen von Na_2HPO_4 - und Na_2MoO_4 -Lösungen verschiedener Acidifikationen, daß sich die P-Mo-Komplexe im Verhältnis von 1:1; 1:2; 1:3; 1:6; 1:9 und 1:12 bilden können. W. Kemula

und S. Rosolowsky ¹⁵⁾ schlossen durch Messung der Absorptionsspektren bei p_H -Werten von 1,8 bis 0,7 auf Komplexe im P:Mo-Verhältnis von 1:16; 1:20 und 1:24 .

Hinsichtlich der Zusammensetzung dieser Komplexverbindungen bestehen also noch zahlreiche Widersprüche. Die Frage, auf welchem Wege sich Komplexe zwischen Molybdatationen und Phosphorsäure in Lösung bilden, ist bisher überhaupt kaum untersucht worden. K. Schriever und W. Leetsch ¹⁶⁾ nehmen aufgrund von Reduzierbarkeitsprüfungen an, daß unmittelbar an den Abschluß der Hexamolybdänsäurebildung die Dodekamolybdänsäure entsteht, die dann mit der freien Phosphorsäure reagiert. In schwach saurem Gebiet, in dem noch keine Dodekamolybdänsäure vorliegt, begünstigt die Anwesenheit der Phosphorsäure die Entstehung von höher aggregierten Molybdänsäuren, so daß beträchtliche Mengen an Dodekamolybdatophosphorsäure gebildet werden.

In der vorliegenden Arbeit soll jetzt erneut mit Hilfe verschiedener Meßmethoden untersucht werden, welche Zusammensetzung die Komplexe zwischen Molybdat- und Phosphationen haben. Ferner soll festgestellt werden, ob die Komplexbildung der Phosphorsäure direkt mit den in der Lösung vorliegenden Isopolymolybdatationen erfolgt, um so eventuell Rückschlüsse auf die Natur dieser Anionen ziehen zu können. Außerdem soll versucht werden, über den Beständigkeitsgrad der jeweiligen Heterokomplexe nähere Auskunft zu erhalten. Zur Untersuchung der Komplexbildung zwischen Polymolybdatationen und Phosphorsäure werden potentiometrische, spektralphotometrische, thermometrische und konduktometrische Titrationen herangezogen.

II. Spektralphotometrische Titration von sauren Molybdatlösungen mit Phosphorsäure

Die von H. Copaux ¹⁷⁾ im Jahr 1913 gemachte Beobachtung, daß sich Heteropolyanionen durch ein starkes Lichtabsorptionsvermögen im ultravioletten Spektralbereich auszeichnen, konnte später von G. Jander und Mitarbeitern ^{18,19)} durch die Beobachtung bestätigt werden, daß beim Fortschreiten einer Aggregation zu komplexen Anionen eine Verschiebung der Absorptionsgrenze für Licht nach längeren Wellen hin eintritt. Die vorangeschrittene Entwicklung von Monochromatoren und die Erhöhung der Empfindlichkeit lichtelektrischer Zellen und der zugehörigen Verstärkeranordnungen ermöglichen es jetzt, molare Extinktionskoeffizienten mit Hilfe von registrierenden Spektralphotometern sehr exakt zu messen.

1. Grundlagen der spektralphotometrischen Titration

Bei der Spektralphotometrie wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge die Intensitätsabnahme monochromatischen Lichtes beim Durchgang durch eine Lösung von der Schichtdicke d und der Konzentration c an absorbierender Substanz gemessen. Die quantitative Beziehung zwischen den Meßgrößen beschreibt das LAMBERT-BEERSche Gesetz:

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Darin bezeichnen

E die Extinktion,

J_0 die Intensität des eintretenden Lichtes,

J die Intensität des austretenden Lichtes,

ϵ_{λ} den molaren Extinktionskoeffizienten.

Bei Verwendung von streng monochromatischem Licht ist diese Gesetzmäßigkeit, die die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration wiedergibt, innerhalb der Meßgenauigkeit lichtelektrischer Präzisionsmethoden erfüllt, sofern der Brechungsindex der vermessenen Lösungen konstant ist und keine Wechselwirkungen zwischen den absorbierenden Teilchen auftreten, was man bei verdünnten Lösungen ($c < 0,01 \text{ m}$) voraussetzen darf. Abweichungen vom Lambert-Beer'schen Gesetz sind dann auf chemische Veränderungen innerhalb der Lösungen zurückzuführen.

2. Die Meßapparatur

Für die spektralphotometrischen Messungen stand das registrierende Spektralphotometer BECKMAN DK 1 zur Verfügung, das nach dem Doppelstrahlprinzip arbeitet und das Energieverhältnis der aus Proben- und Vergleichskanal auf den Empfänger fallenden Strahlung mißt.

Um die Registrierung von zu hohen oder zu tiefen Durchlässigkeitswerten infolge Temperaturerhöhung der Meßlösung zu vermeiden, wurden die beiden Quarzküvetten (10x10x40 mm) in einem Temperierblock nach I. Pernoll ²⁰⁾ in die Meßkammer gehängt. Alle Messungen wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt: 1) Meßtemperatur: 25°C

2) Lichtquelle: Wolframlamp

3) Empfänger: Photomultiplier 20 X

4) Empfindlichkeitseinstellung: 150

5) Zeitkonstante des Schreibers: 0,2 sec

6) Registriergeschwindigkeit: 1,2 Zoll/min

7) Die Meßwerte wurden als "Durchlässigkeitswerte" T im Meßbereich 0-100% registriert.

3. Durchführung der Messungen

Bei den spektralphotometrischen Titrationsen wurde die Änderung des Absorptionsspektrums einer sauren Natriummolybdatlösung bei Zugabe von Dinatriumhydrogenphosphat verfolgt. Da bei der spektrophotometrischen Messung das Gesamtvolumen konstant gehalten werden muß, und außerdem nach jeder Reagenzzugabe nicht ein einzelner Extinktionswert, sondern ein größerer Spektralbereich erfaßt werden soll, läßt sich die Titration nicht kontinuierlich durchführen. Selbstverständlich muß gerade bei einer diskontinuierlichen Messung besonders darauf geachtet werden, daß die Reaktionsbedingungen (Molybdatkonzentration, p_H -Wert) bei der Untersuchung der einzelnen Proben einer Meßreihe möglichst konstant sind. Es wurden Lösungsreihen mit gleicher Molybdat-, aber zunehmender Phosphatkonzentration hergestellt, die jeweils auf die p_H -Werte 3,5; 3,0; 2,5; 2,0 und 1,5 gebracht wurden.

4. Darstellung der Lösungen

In 15 Bechergläser (150 ml) wurden je 10 ml einer $\frac{m}{20}$ Natriummolybdatlösung und steigende Mengen (von 0,1 bis 1,8 ml) einer $\frac{m}{10}$ Dinatriumhydrogenphosphatlösung gegeben. Unter Rühren wurde aus Kolbenbüretten soviel Perchlorsäure und bidestilliertes Wasser zugetropft, daß alle Lösungen ein Volumen von 50 ml und jeweils den gleichen p_H -Wert hatten. Der p_H -Wert wurde mit Hilfe eines p_H -Meters unter Verwendung einer Einstabmeßkette gemessen.

5. Auswertung

Für alle Lösungen wurde die optische Durchlässigkeit im

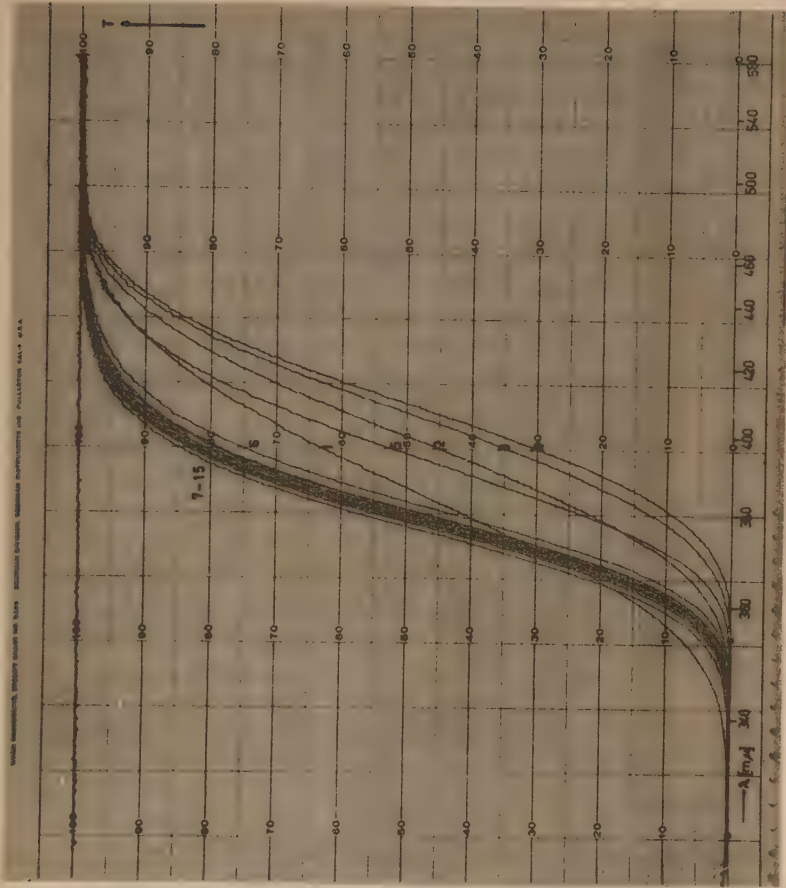


Abb. 3 Durchlässigkeitskurven von Molybdatlösungen mit wechselndem Phosphatgehalt bei $p_H = 2,0$

ml 0,05 m Na_2MoO_4	ml 0,1 m Na_2HPO_4	Durchlässigkeitswerte (oben) und Extinktions- werte (unten) der Lösungen bei $397 \text{ m}\mu$				
		$p_H=3,5$	$p_H=3,0$	$p_H=2,5$	$p_H=2,0$	$p_H=1,5$
10	0,1	68,8 0,1624	66,5 0,1772	69,8 0,1561	63,0 0,2007	53,2 0,2757
10	0,2	50,6 0,2959	49,0 0,3098	50,2 0,2993	45,0 0,3468	31,0 0,5086
10	0,3	37,0 0,3418	36,0 0,4437	38,0 0,4202	34,7 0,4597	21,0 0,6778
10	0,4	31,0 0,5086	29,5 0,5302	32,5 0,4881	30,0 0,5229	23,5 0,6289
10	0,5	34,5 0,4622	35,2 0,4535	44,0 0,3566	52,5 0,2798	55,2 0,2581
10	0,6	43,0 0,3665	50,0 0,3010	65,2 0,1858	75,2 0,1238	74,8 0,1308
10	0,7	47,0 0,3279	55,0 0,2596	70,0 0,1549	78,8 0,1035	77,3 0,1118
10	0,8	51,0 0,2924	56,5 0,2480	71,2 0,1475	79,2 0,1013	79,0 0,1024
10	0,9	53,5 0,2717	59,0 0,2292	73,8 0,1319	80,0 0,0926	79,5 0,0996
10	1,0	55,2 0,2581	61,0 0,2147	74,2 0,1295	80,8 0,0926	80,2 0,0958
10	1,1	57,5 0,2403	64,0 0,1938	76,5 0,1163	81,7 0,0878	81,0 0,0915
10	1,2	60,2 0,2217	65,2 0,1858	77,5 0,1107	82,5 0,0836	81,5 0,0888
10	1,4	64,5 0,1904	69,3 0,1593	80,0 0,0960	83,2 0,0799	82,3 0,0846
10	1,6	69,0 0,1612	74,0 0,1308	82,0 0,0862	84,0 0,0757	83,5 0,0783
10	1,8	74,5 0,1278	77,0 0,1135	83,5 0,0783	85,1 0,0706	84,0 0,0757

Tabelle I

Spektralbereich von $580 - 320 \text{ m}\mu$ gemessen, nachdem in Vorversuchen festgestellt worden war, daß sowohl Dinatriumhydrogenphosphat als auch Perchlorsäure bei den verwendeten Konzentrationen in diesem Wellenlängenbereich keine Eigenabsorption zeigen. Abb. 3 zeigt als Beispiel die für die Lösungen

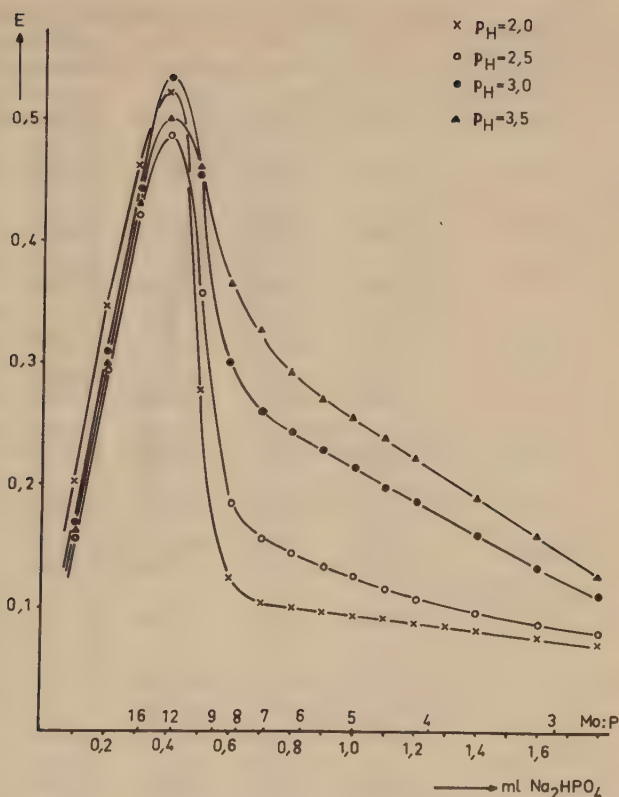


Abb. 4 Extinktionskurven von Molybdatlösungen mit wechselndem Phosphatgehalt bei $\lambda=397 \text{ m}$

mit dem p_H -Wert 2,0 erhaltene Kurvenschar, die auch für die Lösungsreihen mit anderen p_H -Werten charakteristisch ist. Zur Auswertung wurden nun die gemessenen Durchlässigkeitswerte T für zwei Wellenlängen $\lambda = 397 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ nach der Formel $E = \log \frac{100}{T}$ in Extinktionswerte umgerechnet, und diese in Abhängigkeit vom Molverhältnis P:Mo graphisch dargestellt. Die Durchlässigkeits- und Extinktions-

ml 0,05 m Na_2MoO_4	ml 0,1 m Na_2HPO_4	Durchlässigkeits- (oben) und Extinktions- werte (unten) der Lösungen bei 380 m μ				
		p _H =3,5	p _H =3,0	p _H =2,5	p _H =2,0	p _H =1,5
10	0,1	47,8 0,3206	45,2 0,3449	50,0 0,3010	43,0 0,3665	32,5 0,4881
10	0,2	23,6 0,6271	23,0 0,6383	26,0 0,5850	22,0 0,6576	16,5 0,7825
10	0,3	13,0 0,8861	12,5 0,9030	15,0 0,8239	12,0 0,9208	6,5 1,1871
10	0,4	8,6 1,0655	7,5 1,1249	10,0 1,0000	9,5 1,0223	8,0 1,0969
10	0,5	11,5 0,9393	12,5 0,9031	19,5 0,7099	23,5 0,6289	32,0 0,4948
10	0,6	16,0 0,7959	22,2 0,6537	35,5 0,4498	45,0 0,3468	45,0 0,3468
10	0,7	20,5 0,6883	28,5 0,5452	38,0 0,4202	47,5 0,3233	47,0 0,3279
10	0,8	23,5 0,6289	31,5 0,5017	41,0 0,3872	49,0 0,3098	49,5 0,3054
10	0,9	26,2 0,5817	34,5 0,4622	44,0 0,3566	51,3 0,2899	51,5 0,2820
10	1,0	28,8 0,5406	37,5 0,4260	47,0 0,3279	52,5 0,2798	52,7 0,2782
10	1,1	31,5 0,5017	37,9 0,4216	48,5 0,3143	53,0 0,2757	53,2 0,2741
10	1,2	35,0 0,4559	41,5 0,3820	49,5 0,3054	55,5 0,2557	55,5 0,2557
10	1,3	36,7 0,4353	44,0 0,3566	52,5 0,2798	55,8 0,2533	56,0 0,2518
10	1,4	39,2 0,4067	46,5 0,3326	54,4 0,2644	56,3 0,2495	56,5 0,2479
10	1,6	45,0 0,3468	50,0 0,3010	55,0 0,2596	58,5 0,2328	58,5 0,2328
10	1,8	52,5 0,2798	54,0 0,2676	56,5 0,2471	59,5 0,2255	59,5 0,2255

Tabelle II

werte sind in der Tabelle I und II enthalten; die graphischen Darstellungen zeigen die Abb. 4, 5 und 6 .

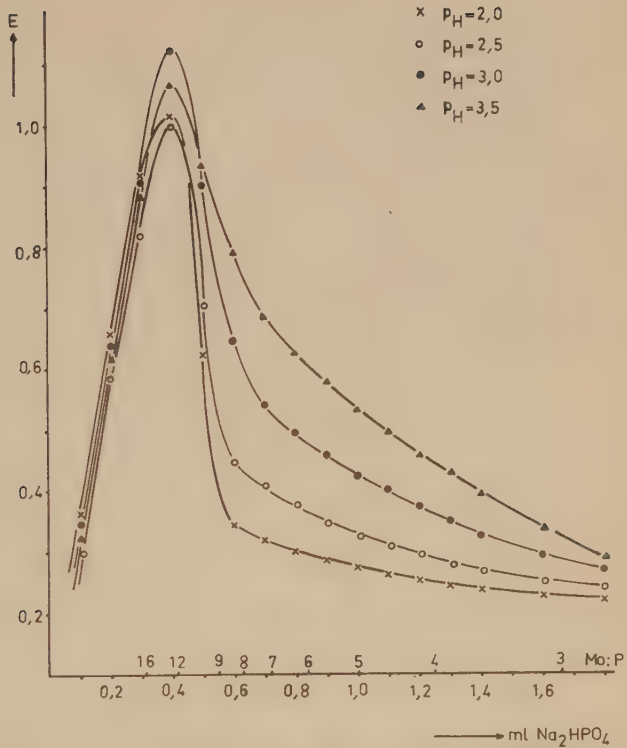


Abb. 5 Extinktionskurven von Molybdatlösungen mit wechselndem Phosphatgehalt bei $\lambda = 380 \text{ m}\mu$

6. Diskussion der Meßergebnisse

In Abb. 4 bzw. 5 sind die Extinktionswerte der Lösungen mit den p_H -Werten 2,0 bis 3,5 bei $\lambda = 397 \text{ m}\mu$ bzw. $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ in Abhängigkeit vom Atomverhältnis Mo:P aufgetragen. Die Abb. 6 gibt die Extinktionswerte der Lösungen mit dem p_H -Wert 1,5 bei $\lambda = 397 \text{ m}\mu$ in Abhängigkeit vom Atomverhältnis Mo:P wieder. Die Kurven in Abb. 4 und 5 zeigen für jede

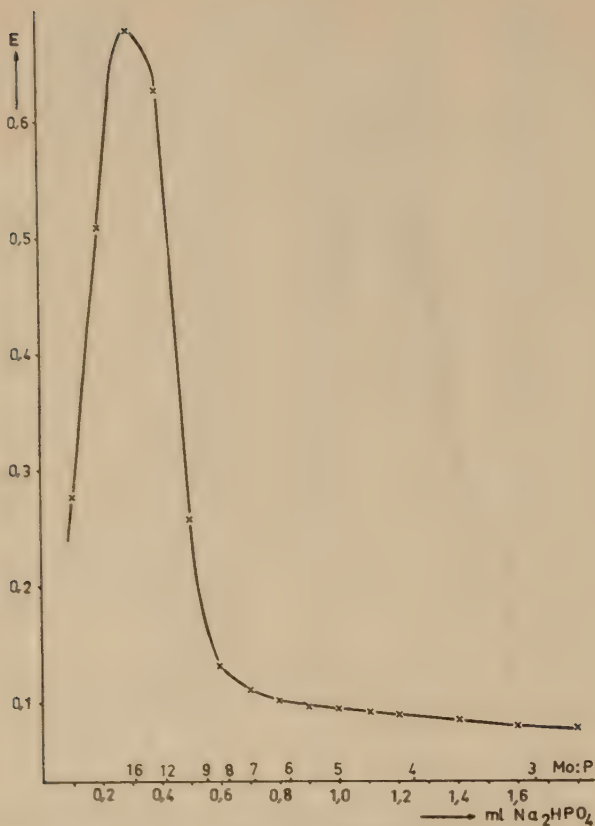


Abb. 6 Extinktionskurve von Molybdatlösungen mit wechselndem Phosphatgehalt ($p_H=1,5$) bei $\lambda = 397 \text{ m}\mu$

Titration bei dem Verhältnis P:Mo = 1:12 ein Maximum, welches die Bildung eines 1-Phosphor-1-dodekamolybdates anzeigt. Dieser Komplex ist aber bei weiterer Zugabe von Na_2HPO_4 -Lösung nicht beständig, sondern er wandelt sich in andere Komplexe um, wie aus den Richtungsänderungen der Kurven zu

entnehmen ist. Der Verlauf der bei p_H 1,5 (Abb. 6) sowie bei p_H 2,0 und 2,5 (Abb. 4 und 5) durchgeführten Messungen läßt erwarten, daß ein zweiter Komplex entsteht, der P:Mo im Verhältnis 1:9 enthält. Ein Überschuß an Na_2HPO_4 -Lösung über das Verhältnis P:Mo = 1:12 hinaus macht sich bei verschiedenen p_H -Werten unterschiedlich bemerkbar. Bei p_H 3,0 und besonders bei p_H 3,5 fällt die Kurve mit steigendem Verhältnis P:Mo viel flacher ab als in den saureren Lösungen. Entweder bildet sich hier ein anderer Komplex, oder der (1:9)-Komplex ist nicht mehr so stabil, und zu seiner Bildung sind deshalb mehr Phosphationen nötig.

Vergleicht man die bei verschiedenen Wellenlängen dargestellten Extinktionskurven der Lösungen mit den p_H -Werten 3,5 bis 2,0, so erkennt man, daß der 1-Phosphor-1-dodekamolybdatkomplex seine größte Extinktion jeweils bei p_H 3,0 erreicht, was dedeutet, daß der (1:12)-Komplex bei den hier gewählten Konzentrationen seine größte Stabilität bei diesem p_H -Wert besitzt.

Bei p_H = 1,5 liegt das Maximum der Extinktionskurve deutlich bei einem Atomverhältnis P:Mo = 1:16. In dieser stark sauren Lösung bildet sich offenbar primär nicht ein (1:12)-, sondern ein (1:16)-Komplex. Auch bei diesem Komplex bewirkt eine weitere Zugabe von Na_2HPO_4 -Lösung die Umwandlung in den (1:9)-Komplex. Die Bildung eines (1:12)-Komplexes als Zwischenstufe wird nicht angezeigt. Ein weiterer Überschuß von Na_2HPO_4 -Lösung hat einen linearen Kurvenverlauf, fast parallel zur Abszisse, zur Folge.

Bei den hier gewählten Konzentrationen entsteht also je nach dem p_H -Wert der Lösung zuerst ein (1:12)- oder ein (1:16)-

Phosphor-Molybdänsäurekomplex, die beide im Überschuß von Na_2HPO_4 -Lösung nicht beständig sind, sondern in eine komplexe Verbindung mit dem Atomverhältnis $\text{P:Mo} = 1:9$ übergehen.

Bei der Kompliziertheit des untersuchten Systems wird es allerdings selbst bei noch dichterem Meßpunktfolge nicht möglich sein, allein mit Hilfe spektralphotometrischer Titrationen den Reaktionsverlauf in seinen Einzelheiten aufzuklären. Es soll deshalb versucht werden, durch Anwendung anderer Meßmethoden weitere Informationen zu erhalten.

III. Die Kombination thermometrischer, potentiometrischer und konduktometrischer Titrationsen

Bei der Aufklärung der ebenfalls sehr komplizierten Komplexbildungsvorgänge zwischen Molybdaten und Orthotellursäure, Perjodsäure oder Al^{3+} , hat sich eine kombinierte Anwendung von thermometrischen, potentiometrischen und konduktometrischen Titrationsen sehr bewährt.

Obwohl diese drei Untersuchungsmethoden letzten Endes dem gleichen Zweck dienen, nämlich der Anzeige des Abschlusses einer Reaktion, so können sie doch zusätzlich weitere und zwar sehr unterschiedliche Informationen vermitteln, da ganz verschiedene Meßgrößen aufgenommen werden. Außerdem ergänzen sich diese drei Methoden ausgezeichnet, weil ihre Empfindlichkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen sehr unterschiedlich ist.

So wird sich z.B. eine Änderung des p_H -Wertes von 6 auf 7 in einer 0,1 m Salzlösung nur sehr wenig auf die Leitfähigkeit auswirken, da sich ja die $[H^+]$ nur von 10^{-6} auf 10^{-7} m vermindert. Dagegen wird diese Änderung potentiometrisch ausgezeichnet zu verfolgen sein. Eine Änderung von p_H 1,0 auf 1,1, die in der potentiometrischen Kurve nur sehr schwach zum Ausdruck kommt, wird sich dagegen in einer sehr starken Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar machen.

Noch viele Gründe lassen sich anführen, warum im einen Falle die eine, im anderen Falle die andere Methode vorzuziehen ist.

1. Grundlagen der thermometrischen Titration

Die thermometrische Titration nutzt die Tatsache aus, daß bei einer chemischen Reaktion stets eine Enthalpieänderung eintritt, die am Äquivalenzpunkt ihren Abschluß findet. Gleichzeitig auftretende Enthalpieänderungen wie Mischungs-, Lösungs-, Verdünnungs- oder Rührwärme müssen von der Reaktion unabhängig verlaufen, also nur an das Zeitgesetz der Reagenzzugabe gebunden sein. Sind die Rührwärme sowie der Wärmeaustausch mit der Umgebung konstant, so sind die Voraussetzungen für die thermometrischen Messungen erfüllt. Bei der thermometrischen Titration wird also bei nahezu konstantem Volumen die der Enthalpieänderung proportionale Temperaturänderung in Abhängigkeit von der zugegebenen Reagenzmenge bestimmt.

2. Grundlagen der potentiometrischen Titration

Die potentiometrische Titration beruht auf der Potentialänderung, die eine in die zu titrierende Lösung tauchende Elektrode, die sog. Indikatorelektrode, während der Titration gegen die Lösung anzeigt. Die am häufigsten angewendete potentiometrische Bestimmung ist die Messung des p_H -Wertes, die zur Auffindung des Äquivalenzpunktes dienen kann. Aus dem Verlauf der potentiometrischen Titrationskurve kann man aber außerdem direkt erkennen, ob eine Reaktion unter Verbrauch oder unter Freiwerden von H^+ vor sich geht, was bei der Untersuchung von Komplexbildungsvorgängen von großer Wichtigkeit sein kann.

3. Grundlagen der konduktometrischen Titration

Die Leitfähigkeit einer Lösung wird im wesentlichen von der Zahl, der Ladung und der Wanderungsgeschwindigkeit der in der Lösung befindlichen Ionen bestimmt. Die Ionengröße wirkt sich auf den Diffusionskoeffizienten und somit auf die Wanderungsgeschwindigkeit aus; es überlagern sich also mehrere Effekte. Besonders große Leitfähigkeitsänderungen werden beobachtet, wenn sich im Verlauf einer Titration die $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$ ändert, weil diese Ionen eine besonders hohe Wanderungsgeschwindigkeit besitzen. Schon allein deshalb ist es zweckmäßig, parallel zu konduktometrischen auch potentiometrische Messungen durchzuführen, um den Einfluß der H^+ bzw. OH^- aufzudecken.

Im Idealfall führt man die thermometrischen, konduktometrischen und potentiometrischen Messungen gleichzeitig durch (während einer einzigen Titration), da dann die Gewähr gegeben ist, daß die Versuchsbedingungen gleich sind. Das ist technisch allerdings nur begrenzt möglich, weil das Meßgefäß für die thermometrischen Messungen nicht zu groß sein darf. Andererseits ist bei den Leitfähigkeitsmessungen ein gewisser Elektrodenabstand notwendig, der umso größer sein muß, je höher die Leitfähigkeit der Lösung ist. Schwierigkeiten bei der gleichzeitigen Messung können ferner auftreten, wenn die untersuchten Reaktionen mit einer hohen Wärmetönung verbunden sind. Die thermometrische Titration wird dann zwar besonders gute Ergebnisse liefern, weil sie mit niedriger Meßempfindlichkeit durchgeführt werden kann. Eine exakte potentiometrische und besonders konduktometrische

Titration wird aber in diesem Falle nur zu vernünftigen Ergebnissen führen, wenn die Messungen in einem thermostatisierten Gefäß durchgeführt werden, in dem wiederum eine thermometrische Titration unmöglich ist.

Bei den hier untersuchten Komplexbildungsvorgängen konnte die koindizierte Messung nur an Lösungen niedriger Acidifikationen und kleinerer Molybdatkonzentration ($c_{\text{Mo}} = 0,005$) durchgeführt werden. Lösungen größerer Molybdatkonzentration ($c_{\text{Mo}} = 0,015$) sowie höherer Acidifikationen (Ac. 2,5 - 5,5) mußten in einem anderen Leitfähigkeitsgefäß konduktometrisch untersucht werden.

A. Messungen bei niedrigen Acidifikationen

Eine Apparatur, in der gleichzeitig thermometrische, konduktometrische und potentiometrische Titrationsen durchgeführt werden können, wurde von G. Wiese ²¹⁾ konstruiert. Diese Apparatur wurde für Messungen an Lösungen niedriger Acidifikationen benutzt.

1. Reaktionsgefäß für die koindizierte Titration

Die Abb. 7 gibt den Aufbau des Reaktionsgefäßes wieder, welches aus einem Plexiglaszylinder besteht, der durch einen Polyäthylenstopfen abgeschlossen wird. Das eigentliche Reaktionsgefäß besitzt an seinem oberen Rand eine innen mit Gummi ausgekleidete Manschette, welche durch einen Bajonettverschluß mit der Metallplatte (Pl_2) verbunden ist. Das Dewargefäß wird durch einen an Pl_2 befestigten Metallrahmen mit Hilfe von zwei Metallschrauben angebracht. Der Polyäthylenstopfen besitzt insgesamt sieben

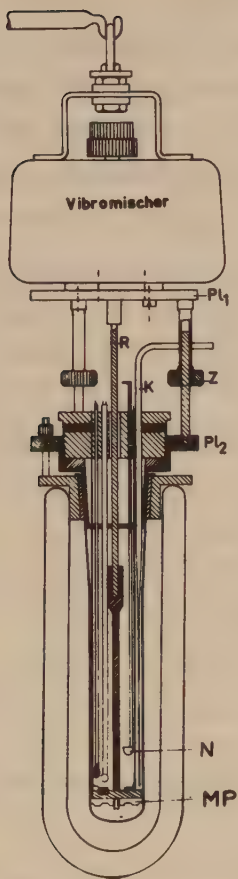


Abb. 7 Reaktionsgefäß für koin-
dizierte Titrationen

Bohrungen, eine zentrische für den Rührstab (R) mit der Mischerplatte (MP) eines Vibromischers, und sechs exzentrische für den Temperaturfühler (NTC-Widerstand), die Mikro-Einstabmeßkette, die Halterung eines PVC-Ringes, der die Leitfähigkeitselektroden aufnimmt, sowie für die Kapillare (K) und das drehbare Tropfenauffangnapfchen (N).

Die Temperaturmessung erfolgt auf elektrischem Weg unter Benutzung der Temperaturabhängigkeit eines NTC-Widerstandes (negative temperature coefficient) mit Hilfe einer Wheatstone'schen Brücke.

Die Registrierung wird mit einem "Polycomb"-Kompensationsschreiber vorgenommen, und der Registrierpapier-

vorschub erfolgt durch einen Synchronmotor mit verschiedenen einstellbaren Vorschubgeschwindigkeiten. Der Schreiber besitzt ferner noch einen Zeitmarkengeber zur Registrierung der zugegebenen Reagenzlösung.

Zur Ausführung der p_H - und der Leitfähigkeitsmessung sind ein p_H -Meter sowie ein Konduktoskop durch eine Potentiometerschaltung an den Kompensationsschreiber so angepaßt, daß 100 Skalenteile des Schreibers einer ganzen p_H -Einheit entsprechen bzw. daß die Skala des Konduktoskopes mit der des Schreibers übereinstimmt. Beträgt der Ausschlag auf dem Kompensationsschreiber 100 Skalenteile, so kann man durch fest eingebaute Gegenspannungen im Konduktoskop sowie im p_H -Meter den Zeiger in den Meßbereich zurückstellen. Die Titrationskurven setzen sich dann aus mehreren Teilstücken zusammen.

Als Bürette wird eine Kolbenbürette (1 ml) mit Motorantrieb benutzt, die von dem Synchronmotor des Kompensationsschreibers angetrieben wird. Die Einführung der Reagenzlösung erfolgt mit einer feinen, langausgezogenen Kapillare, deren unteres Ende in die vorgelegte Lösung taucht. Die Ablesung der zugegebenen Reagenzlösung erfolgt durch eine Meßuhr, und bei Verwendung eines 1 ml-Kolbens beträgt die kleinstmögliche, also noch meßbare Zugabe an Reagenzlösung 10^{-4} ml.

2. Darstellung der zur Untersuchung der Komplexbildung verwendeten Lösungen

Zur Darstellung von Polymolybdatlösungen verschiedener Acidifikationen wurden für je 1000 ml Lösung 24,196 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Natriummolybdat, $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$ p.a., eingewogen, in wenig bidestilliertem Wasser gelöst, und jeweils verschiedene Mengen 1 n $HClO_4$ (100, 110, 120 190 ml) zugegeben. Dann wurden die Lösungen auf 1000 ml aufgefüllt. Die Lösungen der dazwischen liegenden Acidifikationen erhält man durch Mischen der entsprechenden Stammlösungen.

Polymolybdatlösungen höherer Acidifikationen (2,5 bis 5,5) sind nicht lange haltbar. Zu ihrer Darstellung wurde 1/100 Mol (2,4196) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p.a. in wenig bidestilliertem Wasser gelöst, und die Lösung mit 1 n HClO_4 (25 bis 55 ml) versetzt und auf 100 ml aufgefüllt.

Als Reagenzlösung wurde eine 1 n Phosphorsäurelösung benutzt, deren Faktor potentiometrisch zu $F = 1,008$ bestimmt wurde.

3. Ausführung und Diskussion der koindizierten Messungen

Zur Untersuchung der Komplexbildung zwischen Polymolybdat-
ionen und Phosphorsäure wurden 3 ml einer Molybdatlösung bestimmter Acidifikation im Reaktionsgefäß mit bidestilliertem Wasser auf 60 ml aufgefüllt, sodaß die Molybdatkonzentration 0,005 Mol/l betrug.

Die Titrationsdauer wurde so gewählt, daß in 38 Minuten kontinuierlich 0,60 ml Reagenzlösung zugegeben wurden, und der Vorschub des Schreibers wurde so eingestellt, daß bei 0,60 ml Reagenzzugabe die Papierlänge 102 cm betrug. Mit Hilfe eines Zeitmarkengebers wurde nach jeweils 0,05 ml Reagenzzugabe eine Markierung auf der Zeitachse des Schreibers angebracht, damit diese in Milliliter geeicht war. Alle Messungen wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt, so daß eine gute Vergleichsmöglichkeit gegeben war. Titriert wurden auf diese Weise Lösungen der Acidifikationen 1,05 bis 1,90.

Die Abb. 8 gibt als Beispiel das bei der Acidifikation 1,85 erhaltene Meßblatt mit den drei Titrationskurven (thermometrische, konduktometrische und potentiometrische Meßkurve) wieder. Beim Atomverhältnis P:Mo = 1:9 beobachtet man deut-

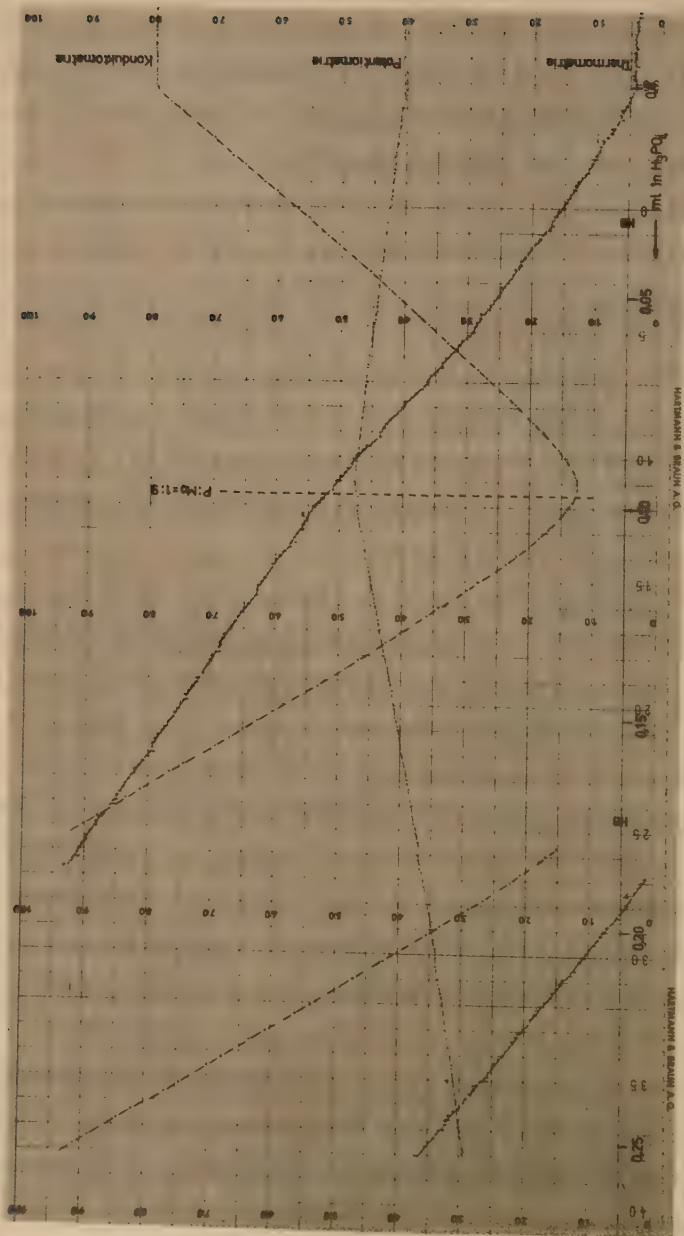


Abb. 8 Koindizierte Titration einer sauren Molybdatlösung (Ac. 1,85) mit Phosphorsäure

liche Richtungsänderungen in der thermometrischen und konduktometrischen Kurve. Die potentiometrische Kurve zeigt an der gleichen Stelle ein Maximum. Auch bei den Titrationen der Molybdatlösungen anderer Acidifikationen treten diese Richtungsänderungen beim gleichen Atomverhältnis P:Mo auf. Daraus geht hervor, daß die Reaktion, deren Abschluß angezeigt wird, im wesentlichen von der Phosphationenkonzentration, nicht aber von der $[H^+]$ abhängt. Es muß sich also um einen Komplexbildungsvorgang handeln. Aus der Tatsache, daß die Richtungsänderungen über einen großen Acidifikationsbereich konstant beim Atomverhältnis P:Mo = 1:9 auftreten, läßt sich ferner der Schluß ziehen, daß der entstandene Komplex verhältnismäßig stabil ist und tatsächlich Phosphor und Molybdän in diesem Verhältnis enthält.

Der Kurvenverlauf der Potentiometrie zeigt eine stete Zunahme des p_H -Wertes bis zum P:Mo-Verhältnis 1:9, was bedeutet, daß die Komplexbildung an einem Verbrauch von H^+ gebunden ist. Die konduktometrische Kurve geht in gleicher Höhe der Zeitachse des Schreibers durch ein Minimum. Die Leitfähigkeit nimmt bis zu einem P:Mo-Verhältnis von 1:9 ab. Die Leitfähigkeitsänderung wird also im wesentlichen durch die Änderung der Zahl der in der Lösung vorhandenen H^+ bedingt. Ist die Komplexbildung abgeschlossen, so geht die Leitfähigkeitskurve in die Überschußgerade der Phosphorsäure über, während die potentiometrische Kurve eine stetige Abnahme des p_H -Wertes anzeigt.

Von den drei auf dem Meßblatt abgebildeten Kurven zeigt die Konduktometrie die schärfste Richtungsänderung. Deshalb wurde

zur Auswertung der Titrationskurven verschiedener Acidifikationen hauptsächlich die Leitfähigkeitskurve benutzt, während die Potentiometrie und die Thermometrie zum Vergleich und zur Bestätigung herangezogen wurden.

Mit Abnahme der Acidifikation, d.h. in schwächer sauren Gebieten, werden die konduktometrischen Kurven zunehmend flacher, so daß sich Schnittpunkte mit Hilfe von Tangenten nur schwer festlegen lassen. Da alle Titrationsen mit der gleichen Empfindlichkeit des Konduktoskopes ausgeführt wurden, läßt sich die Höhe des Minimums, gemessen von der Geraden aus, die von der Molybdatlösung ohne Phosphorsäurezusatz gebildet wird, als eine Meßgröße für die Stärke der Komplexbildung betrachten. Trägt man die Höhe des Minimums in Ab-

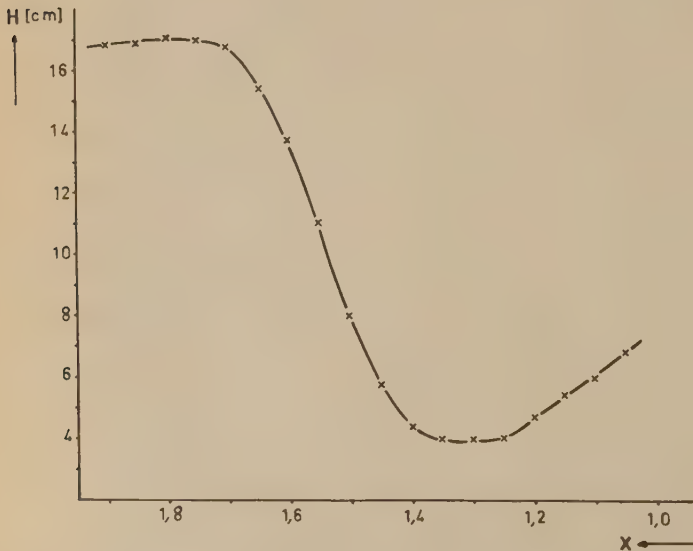


Abb. 9 Stabilität des (1:9)-Komplexes in Abhängigkeit von der Acidifikation

ml 0,1 m Na_2MoO_4	Acidifi- kation	p_H -Wert der Lösung	Verhältnis P:Mo, bei dem Richtungs- änderung auftritt	Höhe des Leit- fähigkeits- minimums
3	1,90	3,40	1:9,25	16,75
3	1,85	3,44	1:9,03	16,80
3	1,80	3,45	1:9,11	17,05
3	1,75	3,62	1:9,13	17,00
3	1,70	3,67	1:9,05	16,80
3	1,65	3,83	1:9,00	15,30
3	1,60	3,93	1:8,97	13,70
3	1,55	4,13	1:8,84	11,05
3	1,50	4,32	-	8,00
3	1,45	4,52	-	5,70
3	1,40	4,64	-	4,40
3	1,35	4,78	-	4,00
3	1,30	4,82	-	4,10
3	1,25	4,98	-	4,05
3	1,20	5,06	-	4,75
3	1,15	5,13	-	5,50
3	1,10	5,16	-	5,80
3	1,05	5,21	-	6,80

Tabelle III

hängigkeit von der Acidifikation graphisch auf, so erhält man die in Abb. 9 wiedergegebene Kurve. Aus ihr läßt sich entnehmen, daß der (1:9)-Komplex von der Acidifikation 1,90 bis zur Acidifikation 1,70 die gleiche Stabilität aufweist, in Gebieten kleinerer Acidifikationen aber zunehmend instabiler wird. Das Ansteigen der Kurve unterhalb der Acidifikation 1,25, d.h. die erneute Abnahme der Leitfähigkeit, beruht wohl darauf, daß in diesem p_H -Bereich bei Zugabe von Phosphorsäure in den Molybdatlösungen eine zusätzliche Teil-

chenzahländerung stattfindet, die auf der Bildung eines Isopolymolybdatons (Metamolybdaton) durch die H^+ der Phosphorsäure beruht. Es überlagern sich hier also zwei Reaktionen, eine Hetero- und eine Isopolysäurebildung, die beide H^+ verbrauchen.

In der Tabelle III sind die wichtigsten Meßgrößen zusammengefaßt.

In Lösungen größerer Molybdatkonzentration und höherer Acidifikation konnten aus den bereits genannten Gründen die drei Messungen nicht gleichzeitig durchgeführt werden. Es wäre zwar prinzipiell möglich gewesen, Konduktometrie und Potentiometrie zu kombinieren. Bei der Registrierung einer einzigen Meßgröße hat man aber den Vorteil, daß man anstelle eines Punktschreibers einen Linienschreiber verwenden kann. Die mit dem Linienschreiber erhaltenen Kurven lassen sich etwas genauer auswerten. Da ohnehin in stärker sauren Lösungen die potentiometrischen Kurven nur noch sehr wenig ausgeprägt sind, und sich aus ihrem Verlauf nicht viel aussagen läßt, wurden die konduktometrischen Titrations getrennt durchgeführt.

4. Meßanordnung für die konduktometrische Titration

Die von der Potentiometrie und Thermometrie getrennt durchgeführten Leitfähigkeitstitrations wurden mit dem direktanzeigenden Konduktoskop der Fa. Metrohm, Type E 365, durchgeführt. Die Meßergebnisse wurden mit Hilfe eines Linienschreibers aufgezeichnet, der durch eine Potentiometerschaltung so an das Konduktoskop angepaßt wurde, daß die Skala

des Meßgerätes mit der Skala des Schreibers übereinstimmte. Als Meßzelle diente ein doppelschenkeliges Leitfähigkeitsgefäß, mit zwei im Abstand von 20,4 cm angebrachten platinieren Platinelektroden von je $1,82 \text{ cm}^2$ Oberfläche. Das Leitfähigkeitsgefäß befand sich in einem Ultrathermostaten, und alle Messungen wurden bei $20^\circ \pm 0,02 \text{ C}$ durchgeführt. Die Zugabe der Reagenzlösung sowie deren Ablesung erfolgte wie in der vorhergehenden Versuchsanordnung.

5. Ausführung und Diskussion der konduktometrischen Titration

Jeweils 10 ml Molybdatlösung einer bestimmten Acidifikation wurden im Doppelschenkel-Leitfähigkeitsgefäß mit bidestilliertem Wasser auf 65 ml aufgefüllt, so daß eine Molybdatkonzentration von $c_{\text{Mo}} = 0,015 \text{ Mol/l}$ vorlag. Alle Titrationen wurden mit der gleichen Geschwindigkeit, 0,10 ml Reagenzzugabe in 382,75 sec, ausgeführt. Der Papiervorschub wurde so eingestellt, daß 0,10 ml Reagenzzugabe 20,4 cm auf den Meßblättern entsprachen. Für die Wahl der Empfindlichkeit des Konduktoskops war die Größe der bei der Titration auftretenden maximalen Leitfähigkeitsänderung ausschlaggebend. Alle Kurven wurden so geschrieben, daß die Papierbreite voll ausgenutzt wurde und der Schreiber während der Titration nicht umgestellt zu werden brauchte. Zusätzlich wurde dann noch der Kurvenverlauf bei der größten Empfindlichkeit aufgezeichnet.

In Abb. 1C gibt Kurve A die Leitfähigkeit einer 0,015 m Molybdatlösung der Acidifikation 1,80 in Abhängigkeit vom Zusatz einer 1 n Phosphorsäure wieder. Im Gegensatz zu der

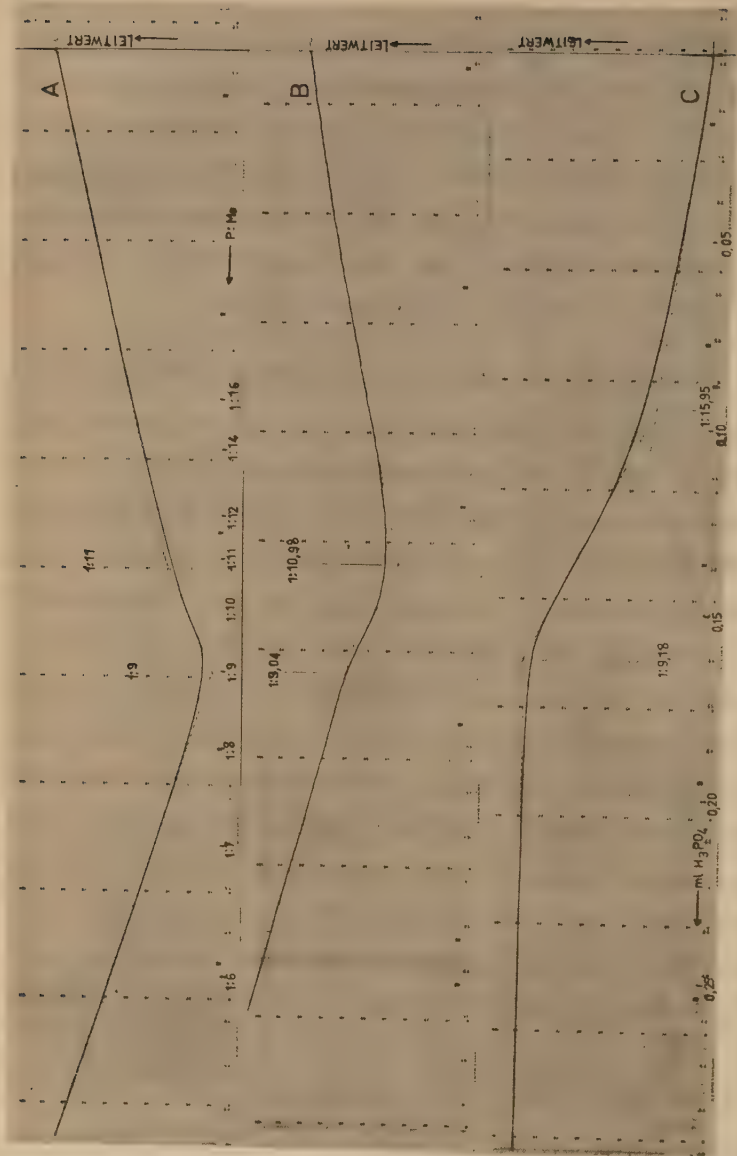


Abb. 10 Leitfähigkeitsänderungen saurer Molybdatlösungen (Kurve A: Ac. 1,80; Kurve B: Ac. 2,50; Kurve C: Ac. 5,50) bei Zusatz von 1 n Phosphorsäure

Titration einer 0,005 m Lösung treten hier zusätzlich zu den Richtungsänderungen beim Atomverhältnis P:Mo = 1:9 noch Richtungsänderungen beim Atomverhältnis P:Mo = 1:11 auf. In der konzentrierteren Lösung bildet sich demnach zuerst ein (1:11)-Komplex. Die Leitfähigkeit nimmt bis zur Bildung des (1:11)-Komplexes langsam stetig ab und sinkt dann stärker bis zur Bildung des (1:9)-Komplexes. Bei weiterer Zugabe von Phosphorsäure ist eine Zunahme der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Die Leitfähigkeitskurven kleinerer Acidifikationen werden wie auch bei der Titration der 0,005 m Lösung immer flacher, so daß die Auswertung schwieriger wird. Außerdem sei an Abb. 9 erinnert, die verdeutlicht, daß sich bei den kleineren Acidifikationen durch die Säurezugabe zwei verschiedene Reaktionen überlagern.

Tabelle IV gibt einen Überblick der Meßergebnisse bei den Acidifikationen 1,80 bis 1,55

Acidifikation	Empfindlichkeit des Konduktoskops	Schnittpunkte beim Atomverhältnis P:Mo
1,80	60	1:10,98 u. 1:8,99
1,75	100	1:11,01 u. 1:8,92
1,70	60	1:11,08 u. 1:9,01
1,70	100	1:11,10 u. 1:8,97
1,675	100	1:11,30 u. 1:8,92
1,65	100	1:11,76 u. 1:8,97
1,60	100	- 1:8,94
1,55	100	- -

Tabelle IV

Bei den hier gewählten Konzentrationen gelingt der genaue Nachweis des (1:9)-Komplexes bis zur Acidifikation 1,60. Den Abschluß der Bildung des (1:11)-Komplexes erhält man ebenfalls aus dem Schnittpunkt zweier Leitfähigkeitstangenten. Da bei kleineren Acidifikationen die Leitfähigkeitskurven flacher werden, fallen die beiden Leitfähigkeitstangenten allmählich zusammen. Wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist, läßt sich die Bildung des (1:11)-Komplexes eindeutig bis zur Acidifikation 1,70 nachweisen. Der bei der Acidifikation 1,65 gefundene Wert von 1:11,76 deutet nicht auf die Bildung eines (1:12)-Komplexes hin, sondern hat seine Ursache in der Schwierigkeit, den Schnittpunkt der Leitfähigkeitstangenten festzulegen.

B. Messungen bei höheren Acidifikationen

1. Konduktometrische Titration

Die konduktometrischen Titrationskurven von Molybdatlösungen der Acidifikationen 2,5 bis 5,5, also von Lösungen, die durch ihren Gehalt an H^+ so sauer sind, daß der isoelektrische Punkt der Molybdänsäure überschritten ist, zeigen einen anderen Verlauf als die Titrationskurven von Lösungen niedrigerer Acidifikationen. Die Leitfähigkeitskurve, die man erhält, wenn eine Molybdatlösung der Acidifikation 2,50 mit 1 n Phosphorsäure titriert wird, gibt Kurve B in Abb. 10 (Seite 32) wieder. Auch hier nimmt die Leitfähigkeit bis zur Bildung des (1:11)-Komplexes stetig ab. Im Gegensatz zu den niedrigeren Acidifikationen hat aber die Leitfähigkeitskurve beim Verhältnis P:Mo = 1:11 ein Minimum, d.h., die Leitfähigkeit nimmt nach der Bildung des (1:11)-Komplexes wieder

zu, und der (1:9)-Komplex gibt sich durch einen Schnittpunkt auf der zunehmenden Leitfähigkeitskurve zu erkennen.

Bei der Acidifikation 3,00 nimmt die Leitfähigkeit bei der Titration nur noch zu. Dennoch sind Schnittpunkte erkennbar, die die Bildung eines (1:11)- sowie eines (1:9)-Komplexes angeben.

Die Titrationskurven von Lösungen der Acidifikationen 3,50 bis 5,50 entsprechen in ihrem Verlauf der Kurve C (Ac. 5,50) der Abb. 10 (Seite 32). Tabelle V gibt eine Übersicht, wo bei der Titration von Lösungen der Acidifikationen 2,50 bis 5,50 Schnittpunkte festgestellt wurden.

Acidifi- kation	Empfindlichkeit des Konduktoskops	Schnittpunkte beim Atomverhältnis P:Mo
2,50	40	1:11,06 u. 1:9,06
2,50	80	1:10,98 u. 1:9,04
3,00	40	1:11,13 u. 1:9,02
3,00	80	1:11,10 u. 1:8,99
3,50	40	1:11,66 u. 1:9,03
4,00	30	- 1:8,97
4,50	25	- 1:9,16
5,00	25	- 1:9,17
5,50	20	1:15,95 u. 1:9,18

Tabelle V

Wie aus der Tabelle V zu ersehen ist, wird der (1:9)-Komplex bei jeder konduktometrischen Titration gefunden. Der (1:11)-Komplex läßt sich bis zur Acidifikation 3,00 nachweisen. In den Titrationskurven der Lösungen mit den Acidi-

fikationen 4,00 bis 5,00 ist nur noch die Bildung des (1:9)-Komplexes deutlich erkennbar. Es ist zwar noch zu ersehen, daß sich ein Komplex mit einem niedrigeren Verhältnis P:Mo bildet, die Kurven sind aber so stark gekrümmt, daß keine Tangenten mehr angelegt werden können. Die Kurve, die man mit einer Lösung der Acidifikation 5,50 erhält, zeigt dagegen wieder neben dem Schnittpunkt beim Verhältnis P:Mo = 1:9 einen anderen deutlichen Schnittpunkt beim Verhältnis 1:15,95. Dadurch wird das Ergebnis der spektralphotometrischen Titration bestätigt, das ja bereits vermuten ließ, daß in stark sauren Lösungen ein (1:16)-Komplex auftritt.

2. Thermometrische Titration

Die unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführten thermometrischen Titrationen ergeben Meßkurven, die sich qualitativ kaum von den konduktometrischen Kurven unterscheiden. Wie bereits erwähnt, sind die Richtungsänderungen, die den Abschluß der Komplexbildungsvorgänge anzeigen, im allgemeinen weniger deutlich erkennbar. Weit besser auswertbar als die konduktometrischen sind allerdings die thermometrischen Kurven bei Messungen an Lösungen der Acidifikationen 3,50 bis 5,00. Während bei den konduktometrischen Messungen nur die Bildung des (1:9)-Komplexes gut erkennbar war, zeigen die Kurven der Thermometrie deutlich zusätzlich die Bildung eines (1:12)-Komplexes an. Abb. 11 zeigt die Meßkurve, die bei der Acidifikation 4,50 erhalten wurde.

Die thermometrischen Messungen in diesem Acidifikationsbereich bieten wieder ein Beispiel dafür, wie wichtig es ist,

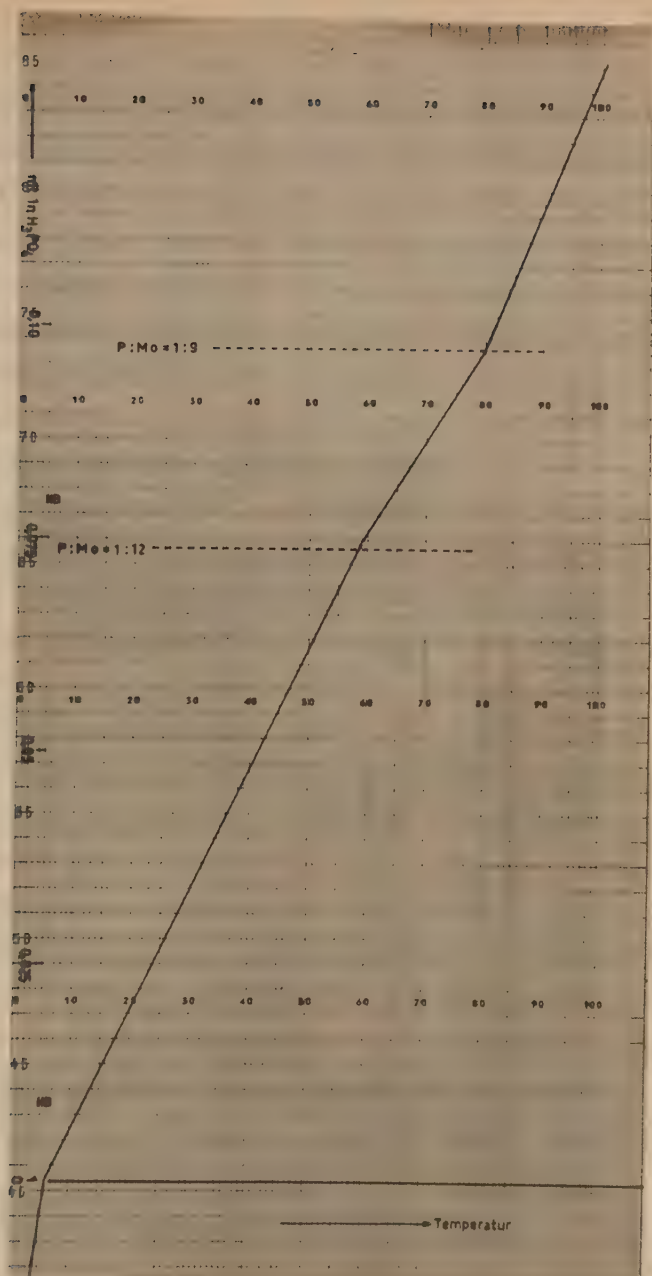


Abb. 11 Thermometrische Titration einer sauren Molybdatlösung (Ac. 4,50) mit Phosphorsäure

bei der Untersuchung von Komplexbildungsvorgängen mehrere Methoden heranzuziehen. Die Frage, warum die Bildung des (1:12)-Komplexes durch konduktometrische Titrationsen nicht erkannt wird, läßt sich nicht ohne weiteres beantworten. Vermutlich überlagern sich hier verschiedene Vorgänge, nämlich Ladungs- und Teilchenzahländerung sowie Änderung der $[H^+]$ in so ungünstiger Weise, daß die Leitfähigkeitskurven praktisch nicht auswertbar sind.

In Lösungen der Acidifikation 5,50 läßt sich auch auf thermometrischem Wege die Bildung eines (1:12)-Komplexes nicht nachweisen. Das ist insofern erstaunlich, als ja bekannt ist, daß man auch aus sehr stark sauren Phosphormolybdatlösungen das Ammoniumsalz der 1-Phosphor-12-molybdänsäure fällen kann. Der Grund dafür, daß die Bildung dieses Komplexes in Lösung nicht nachweisbar ist, kann einmal darin bestehen, daß der Komplex in der verhältnismäßig stark verdünnten Lösung, die vermessen wurde, nur in einer sehr geringen Gleichgewichtskonzentration neben den offensichtlich stabileren (1:9)- und (1:16)-Komplexen vorliegt. Es kann aber auch sein, daß die Bildung des (1:12)-Komplexes eine längere Zeit benötigt, und daß er deshalb bei der verhältnismäßig geringen Titrationsdauer nicht erkannt wurde. Aus diesem Grunde wurden ferner konduktometrische Titrationsen bei unterschiedlicher Titrationsdauer durchgeführt.

3. Konduktometrische Titrationen an einer Molybdatlösung der Acidifikation 5,50 bei verschiedenen Titrationsgeschwindigkeiten

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse bei Vorgabe verschiedener Titrationsgeschwindigkeiten zusammengestellt. Als Vorlage wurden wieder 10 ml Molybdatlösung mit bidestilliertem Wasser auf 65 ml aufgefüllt, und der Vorschub des Schreibers wurde so eingestellt, daß die Leitfähigkeitskurven eine Länge von ca. 120 cm hatten.

Reagenz- zugabe / Zeit (ml/sec)	Papier- vorschub (cm/sec)	Meßempfind- lichkeit	Schnittpunkte beim Atomverhältnis P:Mo
$6,29 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	20	1:15,84 u. 1:9,23
$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	22	1:15,86 u. 1:9,18
$3,13 \cdot 10^{-5}$	$6,67 \cdot 10^{-3}$	50	1:15,92 u. 1:9,13
$9,42 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	20	1:15,90 u. 1:9,14
$1,57 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$	20	1:15,92 u. 1:9,13
$2,61 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-2}$	20	1:15,95 u. 1:9,18

Tabelle VI

Wie aus der Tabelle VI zu entnehmen ist, kann der (1:12)-Komplex auch unter diesen Bedingungen bei der Acidifikation 5,50 nicht nachgewiesen werden.

Als weiterer zur Auffindung des (1:12)-Komplexes gedachter Versuch diente auch folgende Meßreihe: Es wurden mehrere Molybdatlösungen der Acidifikation 5,50 mit 1 n Phosphor-

säure bis zum Atomverhältnis von P:Mo = 1:16 hergestellt und über Nacht zum Einstellen des Gleichgewichtes stehen gelassen. Dann wurden die Lösungen unter den gleichen Bedingungen und mit den oben angegebenen Titrationsgeschwindigkeiten zu Ende titriert. Auch hier konnte bei jeder Leitfähigkeitsmessung nur noch der (1:9)-Komplex nachgewiesen werden, und die erhaltenen Kurven entsprachen in ihrem Verlauf genau denen der vorhergehenden Titrationsreihe.

Bisher wurden die konduktometrischen Titrationsen so ausgeführt, daß die Reagenzlösung kontinuierlich der Reaktionslösung zugesetzt, und die dabei auftretende Leitfähigkeitsänderung automatisch von einem Schreiber, der mit dem Konduktoskop über eine Potentiometerschaltung verbunden war, aufgezeichnet wurde. Mit Hilfe dieser Meßmethode können aber nur Reaktionen verfolgt werden, die sich im Verlauf von Minuten, bestenfalls von Stunden abspielen. Selbst bei Variation der Titrationsdauer ist die Methode ungeeignet, sehr langsam verlaufende Reaktionen zu untersuchen. In diesem Falle muß auf eine diskontinuierliche Messung zurückgegriffen werden. Sie wurde an ausgeruhten Lösungen durchgeführt.

4. Leitfähigkeitsmessungen an ausgeruhten Lösungen

Je 10 ml einer 0,1 m Molybdatlösung der Acidifikation 5,50 wurden mit jeweils steigenden Mengen einer 1 n Phosphorsäure versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Lösungen nach etwa 20 Stunden mit der Leitfähigkeitspipette vermessen.

Die Leitfähigkeitspipette hat die in Abb. 12 dargestellte Form. Die beiden Elektroden E mit je $3,00 \text{ cm}^2$ Oberfläche

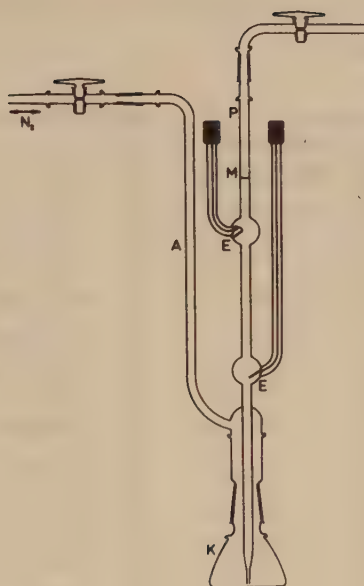


Abb. 12 Leitfähigkeitspipette

sind im Abstand von 9,00 cm an der Glaswand fixiert. Mit Hilfe eines Luftstromes durch das Ausgleichsrohr A wurde die Meßlösung im Kölbchen K bis zur Markierung M gebracht; danach wurden die Hähne geschlossen. Die gefüllte Leitfähigkeitspipette wurde in einem Dewargefäß durch eine Glasschlange, die mit der Umlaufpumpe eines Ultrathermostaten verbunden war, auf die Meßtemperatur von 25°C gebracht. Zur Bestimmung der Leitfähigkeitsänderung der Titrationsreihe wurde der Widerstand R der Lösung in einer Wheate-

stone'schen Brücke gemessen. Als Nullindikator konnte ein Elektronenstrahloszillograph, Typ KO 180, verwendet werden. In der Tabelle VII ist die Titrationsreihe mit den Meßergebnissen zusammengestellt.

ml 0,1 m Na_2MoO_4	ml 1 n H_3PO_4	Widerstand R der Lösung	$\frac{1}{R} \sim \lambda$
10	0,05	1794,0	$5,574 \cdot 10^{-4}$
10	0,10	1781,5	$5,613 \cdot 10^{-4}$
10	0,15	1769,4	$5,652 \cdot 10^{-4}$
10	0,1876	1763,5	$5,671 \cdot 10^{-4}$
10	0,20	1756,8	$5,692 \cdot 10^{-4}$
10	0,225	1744,0	$5,734 \cdot 10^{-4}$
10	0,25	1729,4	$5,782 \cdot 10^{-4}$
10	0,275	1718,3	$5,820 \cdot 10^{-4}$
10	0,30	1705,5	$5,863 \cdot 10^{-4}$
10	0,333	1690,5	$5,915 \cdot 10^{-4}$
10	0,35	1692,2	$5,910 \cdot 10^{-4}$
10	0,40	1691,6	$5,912 \cdot 10^{-4}$
10	0,45	1691,9	$5,911 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VII

In der Abb. 13 sind die Werte für $\frac{1}{R}$ in Abhängigkeit von der Menge an zugegebener Reagenzlösung aufgetragen. In der dargestellten Kurve sind deutlich zwei Knickpunkte beim Atomverhältnis von P:Mo = 1:16 und 1:9 ablesbar.

Auch an ausgeruhten Lösungen läßt sich also die intermediäre

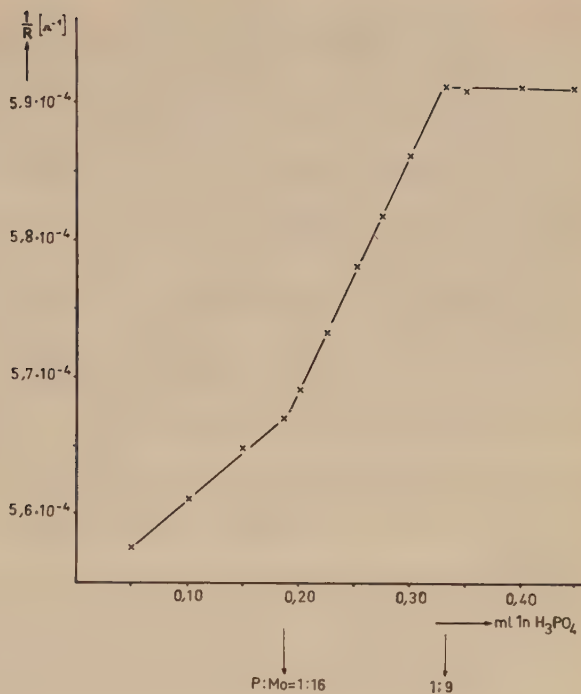


Abb. 13 Leitfähigkeitsänderungen saurer Molybdatlösungen (Ac. 5,50) bei Zugabe von 1 n Phosphorsäure

Bildung eines (1:12)-Komplexes im Verlauf des Überganges vom (1:16)- in den (1:9)-Komplex konduktometrisch nicht nachweisen.

IV. Vergleichende Diskussion

Sowohl durch spektralphotometrische Untersuchungen in Lösungen mit dem p_H -Wert 1,50 als auch durch Leitfähigkeitsmessungen an Molybdatlösungen der Acidifikation 5,50 ($p_H = 1,51$) konnte die Bildung eines Komplexes mit dem Atomverhältnis Phosphor:Molybdän = 1:16 nachgewiesen werden. Die Komplexverbindung bildet sich sehr schnell; denn bei rascher kontinuierlicher Zugabe von Phosphorsäure zu angesäuerten Molybdatlösungen, d.h. bei einer normal durchgeführten Titration, wurden die gleichen Leitfähigkeitsänderungen beobachtet wie bei Leitfähigkeitsmessungen mit der Leitfähigkeitspipette an entsprechenden ausgeruhten, Phosphat und Molybdat in jeweils steigenden Verhältnissen enthaltenen Lösungen.

Übereinstimmend wurde ferner sowohl spektralphotometrisch als auch durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt, daß sich der (1:16)-Komplex bei Phosphorsäureüberschuß in einen (1:9)-Komplex umwandelt. Ein Verbrauch oder Freiwerden von H^+ läßt sich bei dieser Umwandlung nicht beobachten. Deshalb können noch keine Aussagen darüber gemacht werden, welche Ladung der (1:16)-Komplex besitzt. Für das Komplexion wird daher vorläufig die Formulierung $[PMo_{16}O_{51}(OH)_x]^{(x+1)-}$ vorgeschlagen.

Über den Bildungsweg und die Struktur des (1:16)-Komplexes sind ebenfalls noch keine Angaben möglich. Kristalline Verbindungen, die Phosphorsäure und Molybdänsäure im Verhältnis 1:16 enthalten, wurden noch nicht beschrieben.

In Lösungen mit p_H -Werten von 2,0 bis 3,5 konnte spektral-photometrisch die Bildung eines (1:12)-Komplexes nachgewiesen werden. Dieser Komplex wurde ferner bei thermometrischen Titrationen von Lösungen der Acidifikationen 3,50 bis 5,00 gefunden. Durch Leitfähigkeitstitrationsen ließ er sich dagegen nicht nachweisen. Seine größte Stabilität besitzt der Komplex bei $p_H = 3,0$, was besonders auf spektralphotometrischem Wege gut zu erkennen ist. Auch der (1:12)-Komplex geht bei Zugabe von mehr als 1 Mol Phosphorsäure pro g-Atom Molybdän in den (1:9)-Komplex über. Auf die Struktur des (1:12)-Komplexes geben auch die jetzt durchgeführten Messungen keinen Hinweis.

Einerseits ist es naheliegend, anzunehmen, daß der (1:12)-Komplex so aufgebaut ist wie in kristallisierten 1-Phosphor-12-molybdaten, deren Struktur man aufgrund der Isomorphie mit dem röntgenographisch von I.F. Keggin ²²⁾ und A.I. Bradley ²³⁾ aufgeklärten Triammonium-dodekawolframato-phosphat kennt (Abb. 14).

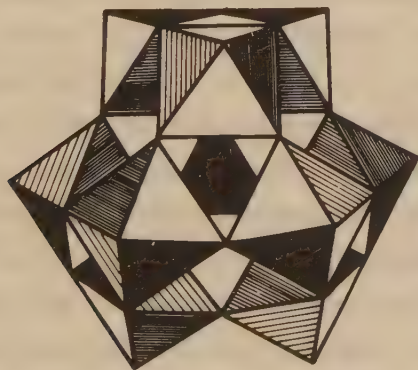


Abb. 14 Anionenstruktur des
 $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5 H_2O$

Diese Annahme ist aber keineswegs zwingend. Dagegen spricht die Beobachtung, daß bei der potentiometrischen bzw. konduktometrischen Titration von freier 1-Phosphor-12-molybdänsäure mit OH^- nicht drei, sondern vier (potentiometrisch nachweisbar) bzw. mindestens fünf (konduktometrisch nachweisbar) H^+ neutralisiert werden ²⁴⁾, während ja eine 1-Phosphor-12-molybdänsäure mit 40 Sauerstoffatomen, $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, nur dreibasig sein könnte.

Auch der Bildungsweg des Komplexes in Lösung ist noch unbekannt. In Analogie zur Bildung anderer Heteropolyverbindungen könnte man annehmen, daß sich die Verbindung durch Kondensation von Phosphorsäure mit einem bereits in der Lösung vorhandenen fertig ausgebildeten Dodekamolybdation bildet. Dagegen spricht aber, daß der Komplex erst in Lösungen entsteht, die so sauer sind, daß in ihnen eine Dodekamolybdänsäure kaum noch existieren dürfte, sondern das Molybdän in kationischer Form vorliegen sollte.

Dafür, daß die Phosphor-Molybdänkomplexe durch eine direkte Reaktion von Phosphorsäure mit einer Isopolysäure, und zwar mit einer Dodekamolybdänsäure entstehen, spricht in gewisser Weise die Existenz des (1:11)-Komplexes, der durch Leitfähigkeitstitrations an Lösungen der Acidifikation 1,80 bis 3,00 nachgewiesen wurde. Dieser Komplex könnte dadurch entstehen, daß in der Dodekamolybdänsäure ein Molybdänatom (bzw. eine MoO_4 -Einheit) durch ein Phosphoratom (PO_4 -Einheit) ersetzt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß solche Substitutionen in einem Isopolyanion in Lösung möglich sind. So bildet sich z.B. bei Zugabe von Wolframationen zu einer sau-

ren Molybdatlösung, vermutlich durch Ersatz von ein bzw. zwei Molybdäntomen durch Wolframato in einem Hexamolyb-dation, zuerst ein 1-Wolframato-5-molybdation, dann ein 2-Wolframato-4-molybdation ²⁵⁾.

Leider gibt es keinen Beweis, daß der (1:11)-Komplex auf diese Weise entsteht. Es wäre sehr interessant, weil man in diesem Falle den Schluß ziehen müßte, daß das Dodekamolybdat-ion in Lösung nicht nur aus MoO_6 -Oktaedern aufgebaut ist, sondern auch MoO_4 -Tetraederbausteine besitzt, da sonst ein Einbau von Phosphor, der ja gegenüber Sauerstoff nur die Koordinationszahl 4 betätigt, nicht möglich wäre.

Der (1:9)-Komplex hat in Lösung den größten Existenzbereich. Er wurde mit allen hier angewendeten Meßmethoden über den gesamten untersuchten Acidifikationsbereich (1,05 bis 5,50; pH 5,2 bis 1,5) gefunden. Ob es sich bei den gefundenen Komplexen um einen ein- oder mehrkernigen Komplex handelt, läßt sich aus den bisher vorliegenden Meßergebnissen noch nicht entnehmen. Bei dem (1:9)-Komplex ist die Frage besonders akut. Teilchenzahlbestimmungen wurden bisher nur an Phosphormolybdatlösungen mit einem vorgegebenen Molverhältnis $\text{P:Mo} = 1:12$ durchgeführt.

Für die Bildung eines Zweikernkomplexes, $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, würde die Tatsache sprechen, daß analoge 2-Phosphor-18-wolframato existieren. Die Struktur des Salzes $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ wurde von B. Dawson ²⁶⁾ röntgenographisch ermittelt (Abb. 15). Die Bedingungen für die Bildung dieser Verbindung sind allerdings ganz andere: diese Phosphorwolframato entstehen nur langsam in der Hitze, während sich ja der Phosphormolybdän-

komplex bereits schnell bei Zimmertemperatur bildet.

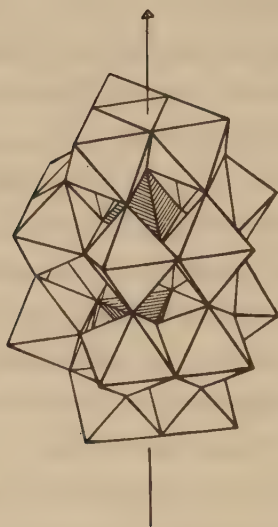


Abb. 15 Anionenstruktur des
 $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Für die Möglichkeit, daß es sich bei der (1:9)-Verbindung um einen einkernigen Komplex handelt, spricht die Existenz des komplexen 1-Mangan(IV)-9-molybdates $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, dessen Kristallstruktur von J.L.T. Waugh²⁷⁾ röntgenographisch ermittelt wurde (Abb. 16). In dieser Verbindung sind neun MoO_6 -Oktaeder um ein zentrales Mn^{4+} gruppiert.

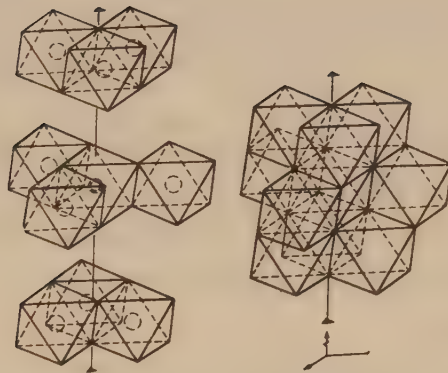


Abb. 16 Anionenstruktur des
 $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMoO}_9\text{O}_{32}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

V. Zusammenfassung

Die Heterokomplexbildung zwischen Polymolybdat- und Phosphationen in Lösung wurde mit Hilfe von spektralphotometrischen, thermometrischen, potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen untersucht.

Es wurden Messungen an Isopolymolybdatlösungen der Acidifikationen 1,05 bis 5,50 ($p_H = 5,21$ bis 1,50), also unterhalb und oberhalb des isoelektrischen Punktes der Molybdänsäure, und mit Molybdationenkonzentrationen von $c_{Mo} = 0,02 - 0,005$ vorgenommen.

Je nach der Versuchsanordnung erfolgte die Reagenzzugabe kontinuierlich (thermometrische, potentiometrische und konduktometrische Titration) oder diskontinuierlich (spektralphotometrische Titration sowie Messung mit der Leitfähigkeitspipette).

Es wurde festgestellt, daß die Heterokomplexbildung nicht nur stark vom p_H -Wert der Lösung, sondern auch von der Molybdationenkonzentration abhängig ist.

In dem hier untersuchten p_H -Bereich bzw. bei den hier gewählten Acidifikationen von Molybdatlösungen wurden bei den angegebenen Molybdationenkonzentrationen in Lösung Komplexe mit den Atomverhältnissen $P:Mo = 1:16, 1:12, 1:11$ und $1:9$ gefunden. Ferner konnte festgestellt werden, daß die stärker molybdänhaltigen Komplexe bei Überschuß von Phosphorsäure nicht beständig sind, sondern in den (1:9)-Komplex umgewandelt werden, dessen Existenzbereich von p_H 1,5 bis etwa 5,0 reicht.

Der (1:16)-Komplex tritt nur in stark sauren Lösungen (p_H 1,5) auf; der (1:12)-Komplex wurde im Bereich von p_H 2,0 bis 3,5 nachgewiesen, während ab p_H 3,4 und bei der kleinsten hier gewählten Molybdationenkonzentration nur noch der (1:9)-Komplex gefunden wurde.

Der (1:11)-Komplex tritt dagegen in Molybdatlösungen der Acidifikationen 1,80 bis 3,00 , also in der Nähe des isoelektrischen Punktes der Molybdänsäure, auf.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) G. Jander, K.F. Jahr und W. Heukeshoven
Z. anorg. allg. Chem. 194, 383 (1930)
- 2) J. Byé
Ann. Chim. 20, 463 (1945)
- 3) G. Leuschke
Dissertation, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1960
- 4) Ch. Thieme
Dissertation, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1962
- 5) M. Groß
Diplomarbeit, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1963
- 6) K. Wegener
Dissertation, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1964
- 7) H. Schroth
Dissertation, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1964
- 8) E. Gegner
Diplomarbeit, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1964
- 9) L. Klingebiel
Diplomarbeit, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1964
- 10) G. Wiese
Dissertation, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1965
- 11) I. Linqvist
Acta chem. Scand. 4, 551 (1950)
- 12) H.T. Evans
J. Amer. chem. Soc. 70, 1291 (1948)
- 13) P. Souchay und P. Faucherre
Bull. soc. chim. France 1951, 355
- 14) R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stanescu und A. Mager
Bull. soc. chim. France 1951, 1507
- 15) W. Kemula und S. Rosolowsky
Roczn. Chem. 32, 419 (1958)

- 16) K. Schriever und W. Leetsch
Naturwiss. 17, 49 (1962)
- 17) H. Copaux
Bull. soc. chim. (4) 13, 817 (1913)
- 18) G. Jander und Th. Aden
Z. physik. Chem. 144, 197 (1929) Abt. A
- 19) G. Jander und K.F. Jahr
Kolloid-Beihefte 41, 35 (1934)
- 20) I. Pernoll
Dissertation, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1962
- 21) G. Wiese
Diplomarbeit, Math.-Nat. Fakultät, F.U. Berlin 1963
- 22) I.F. Keggin
Nature (Lond.) 132, 351 (1933)
Proc. Roy. Soc. Lond. (A) 144, 75 (1934)
- 23) A.I. Bradley und I.W. Illingworth
Proc. Roy. Soc. Lond. (A) 157, 113 (1936)
- 24) J. Fuchs und R. Palm
private Mitt., Inst. f. Anorg. Chemie, F.U. Berlin
- 25) F. Chauveau und P. Souchay
Bull. soc. chim. France 1963, 561
- 26) B. Dawson
Acta cryst. 6, 113 (1953)
- 27) J.L.T. Waugh
Acta cryst. 7, 438 (1954)
- 28) I. Lindqvist
Acta cryst. 3, 159 (1950)

Die vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1964 bis Dezember 1965 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater,

Herrn Professor Dr. K.F. J a h r ,

möchte ich für sein ständiges Interesse und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Anregungen sehr herzlich danken.

Auch Herrn Dr. J. F u c h s danke ich für anregende Diskussionen und für viele wertvolle Hinweise.

L e b e n s l a u f

Am 19. Mai 1934 wurde ich, Horst Stark, Sohn des Karosserie-Baumeisters Richard Stark und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Rönisch, in Potsdam geboren.

Die Grund- und Oberschule besuchte ich in Potsdam, und im Juni 1953 legte ich an der Helmholtzschule zu Potsdam die Reifeprüfung ab. Nach dem Besuch eines 13. Schuljahres in Berlin-West bestand ich im Juni 1954 an der Schillerschule zu Berlin-Charlottenburg erneut das Abiturientenexamen.

Im Sommersemester 1955 begann ich mit dem Chemie-Studium an der Freien Universität Berlin. Die Diplomvorprüfung bestand ich im Mai 1959, und die Diplomhauptprüfung legte ich im Dezember 1963 ab, nachdem ich am Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Riemschneider eine Diplomarbeit angefertigt hatte. Seit Januar 1964 bin ich am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung des Direktors des Institutes, Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr, mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

